



AN 1997:776764 CAPLOS  
 DN 127:359239  
 TI Manufacture of aqueous dispersions of vinyl acetate copolymers with  
 acrylates and maleate esters  
 IN Sporysz, Wanda; Mankowski, Zdzislaw; Starzak, Marian; Starzynski, Adam;  
 Obara, Marian; Fornal, Jan; Hrydzuszko, Edward; Alicki, Jerzy; Jaczewska,  
 Elzbieta; Micelska, Jadwiga; Horbaczewski, Andrzej  
 PA Osrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczukow I Tworzyw Winylowych, Pol.  
 SO Pol., 4 pp.  
 CODEN: POXXA7  
 DT Patent  
 LA Polish  
 IC ICM C08F218-08  
 CC 35-4 (Chemistry of Synthetic High Polymers)  
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PL 172130	B1	19970829	PL 1993-299143	19930531

AB Aq. dispersions of the title copolymers with controlled particle size and  
 stable viscosity are manufd. by gradually adding mixts. of comonomers to  
 an aq. polymn. medium at a temp. corresponding to b.p. of the monomer  
 mixt., at a rate which maintains overall monomer concn. 65% based  
 on total reaction medium which also contains nonionic emulsifier and a  
 mixt. of hydroxyalkyl cellulose and poly(vinyl alc.) as protective  
 colloids. For example, an aq. dispersion of 20:80 di-Bu maleate-vinyl  
 acetate copolymer with solid content 49%, particle size 0.45 mm and  
 viscosity 1000 mPa·s was manufd. by polymg. monomers at 76°  
 and pH 7 as described above, in the presence of Rokanol LO 18 surfactant,  
 and poly(vinyl alc.) (PA-18) and hydroxyethyl cellulose (Natrosol 250 L)  
 as protective colloids.  
 ST vinyl acetate copolymer manuf emulsion polymn; maleate dibutyl vinyl  
 acetate copolymer manuf; acrylate ester vinyl acetate copolymer manuf  
 IT Unsaturated alcohols  
 RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)  
 (C16 and C18, ethoxylated, emulsifiers, Rokanol LO 18; manuf. of aq.  
 dispersions of vinyl acetate copolymers with acrylic esters and maleic  
 esters)  
 IT Ethoxylated alcohols  
 RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)  
 (C16 and C18-unsatd., emulsifiers, Rokanol LO 18; manuf. of aq.  
 dispersions of vinyl acetate copolymers with acrylic esters and maleic  
 esters)  
 IT Emulsion polymerization  
 (manuf. of aq. dispersions of vinyl acetate copolymers with acrylic  
 esters and maleic esters)  
 IT Emulsifying agents  
 (nonionic; manuf. of aq. dispersions of vinyl acetate copolymers with  
 acrylic esters and maleic esters in presence of protective colloids  
 and)  
 IT Colloids  
 (protective; manuf. of aq. dispersions of vinyl acetate copolymers with  
 acrylic esters and maleic esters in presence of nonionic emulsifiers  
 and)  
 IT 9004-62-0, Cellulose, 2-hydroxyethyl ether  
 RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)  
 (Natrosol 250L, protective colloid; manuf. of aq. dispersions of vinyl  
 acetate copolymers with acrylic esters and maleic esters)  
 IT 24980-63-0P, Methacrylic acid-Vinyl acetate copolymer 25035-90-9P  
 , Dibutyl maleate-Vinyl acetate copolymer 25067-01-0P, Butyl  
 acrylate-Vinyl acetate copolymer 198632-58-5P, Dibutyl maleate-Ethyl  
 acrylate-N-Methylolmethacrylamide-Vinyl acetate copolymer  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)  
 (manuf. of aq. dispersions of vinyl acetate copolymers with acrylic  
 esters and maleic esters)  
 IT 9002-89-5, PA 18 (polyol)  
 RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)  
 (protective colloid; manuf. of aq. dispersions of vinyl acetate  
 copolymers with acrylic esters and maleic esters)



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

⑯ Numer zgłoszenia: 299143

⑮ IntCl:  
C08F 218/08

⑯ Data zgłoszenia: 31.05.1993

⑮

**Sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów octanu winylu,  
estrów kwasu akrylowego i estrów kwasu maleinowego**

⑯

**Zgłoszenie ogłoszono:**  
12.12.1994 BUP 25/94

⑯

**Uprawniony z patentu:**

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczuków i Tworzyw Winyłowych, Oświęcim, PL

⑯

**O udzieleniu patentu ogłoszono:**  
29.08.1997 WUP 08/97

⑯

**Twórcy wynalazku:**

Wanda Sporysz, Oświęcim, PL  
Zdzisław Mańkowski, Grojec, PL  
Marian Starzak, Oświęcim, PL  
Adam Starzyński, Gdynia, PL  
Marian Obara, Gdynia, PL  
Jan Fornal, Gdynia, PL  
Edward Hydzierszko, Gdańsk, PL  
Jerzy Alicki, Gdynia, PL  
Elżbieta Jaczewska, Gdynia, PL  
Jadwiga Micelska, Gdynia, PL  
Andrzej Horbaczewski, Gdynia, PL

⑮

**Sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów octanu winylu, estrów kwasu akrylowego i estrów kwasu maleinowego, polegający na polimeryzacji emulsyjnej mieszaniny octanu winylu, estrów kwasu akrylowego, maleinianu dwubutylowego oraz dodatkowo - nienasyconych: kwasu karboksylowego i/lub amidu w obecności koloidu ochronnego i niejonowego środka powierzchniowo-czynnego, buforu i inicjatora polimeryzacji, znamieniony tym, że mieszaninę monomerów dozuje się do wody emulsyjnej o temperaturze wrzenia mieszaniny monomerów z taką szybkością, aby stężenie monomerów w środowisku reakcji nie przekroczyło 5%, a jako koloid ochrony stosuje się mieszaninę hydroksycelulozy i polialkoholu winylowego w dowolnej proporcji, korzystnie od 4:1 do 1:4, przy czym stosunek emulgatora niejonowego do koloidu ochronnego wynosi od 0,4:1 do 1:1.**

**Sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów  
octanu winylu, estrów kwasu akrylowego  
i estrów kwasu maleinowego**

**Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e**

Sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów octanu winylu, estrów kwasu akrylowego i estrów kwasu maleinowego, polegający na polimeryzacji emulsyjnej mieszaniny octanu winylu, estrów kwasu akrylowego, maleinianu dwubutylowego oraz dodatkowo - nienasyconych: kwasu karboksylowego i/lub amidu w obecności koloidu ochronnego i niejonowego środka powierzchniowo-czynnego, buforu i inicjatora polimeryzacji, **znamienny tym, że mieszaninę monomerów dozuje się do wody emulsyjnej o temperaturze wrzenia mieszaniny monomerów z taką szybkością, aby stężenie monomerów w środowisku reakcji nie przekroczyło 5%, a jako koloid ochrony stosuje się mieszaninę hydroksycelulozy i polialkoholu winylowego w dowolnej proporcji, korzystnie od 4:1 do 1:4, przy czym stosunek emulgatora niejonowego do koloidu ochronnego wynosi od 0,4:1 do 1:1.**

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodnych dyspersji kopolimerów octanu winylu, estrów kwasu akrylowego i estrów kwasu maleinowego oraz etylenowo nienasyconych, kwasu karboksylowego i/lub amidu o regulowanym rozmiarze częstek kopolimeru jako składników powłokotwórczych przeznaczonych między innymi do wytwarzania farb emulsyjnych i klejów dyspersyjnych.

Znane sposoby wytwarzania tych dyspersji polegają na emulsyjnej polimeryzacji monomerów w obecności środków pomocniczych takich jak emulgatory jonowe i niejonowe, koloidy ochronne, bufory, inicjatory wolnorodnikowe lub redoks.

Na przykład według patentu RFN nr 1 745 555 - kopolimeryzację octanu winylu z innymi komonomerami, zwłaszcza z chlorkiem winylu, prowadzi się wobec 0,5-4% mieszaniny zawierającej emulgator anionowy i emulgator niejonowy w temperaturach 40 do 60°C do osiągnięcia stopnia przemiany 40-70%, a następnie podnosi się temperaturę do 70-110°C i utrzymuje ją na tej wysokości aż do zakończenia reakcji.

Według polskiego opisu patentowego nr 127 461 - kopolimeryzację octanu winylu z chlorkiem winylu i z odpowiednio dobranymi komonomerami prowadzi się w obecności 0,5-10% koloidów ochronnych i ewentualnie emulgatorów anionowych, kationowych i niejonowych w temperaturze 40 do 90°C, przy czym monomery dozuje się do środowiska reakcji w ten sposób, że chlorek winylu dozuje się w czasie krótszym o 10-70% od czasu dozowania całkowitej ilości monomerów. Ma to na celu obniżenie w dyspersjach zawartości nieprzereagowanego chlorku winylu.

Według polskiego zgłoszenia patentowego 220 326-sposób wytwarzania dyspersji wodnych kopolimerów octanu winylu polega na jego kopolimeryzacji w temperaturze 75-78°C z akrylanem etylu i/lub maleinianem dwubutylu. Mieszanina monomerów zawiera 40-70% octanu winylu a proces prowadzi się w obecności 4,5-6,5 części wagowych, w odniesieniu do 100 części wagowych monomerów, układu emulgatorów złożonego z emulgatora niejonowego, oksyetylowanych alkoholi tłuszczowych zawierających 17-18 atomów węgla w cząsteczce i koloidu ochronnego, hydroksyetylocelulozy o stopniu podstawienia 2,5 lub oksyetylowanych nienasyconych alkoholi tłuszczowych i mieszaniny hydroksyetylocelulozy i polialkoholu winylowego o stopniu zmydlenia 88 i stopniu polimeryzacji 1500, przy czym zawartość emulgatora niejonowego w ogólnej ilości środków powierzchniowo-czynnych wynosi 66-80% (proporcja od 2:1 do 4:1) a zawartość hydroksyetylocelulozy w mieszaninie z polialkoholem wynosi 16-20% (proporcja

od 1: 5,25 do 4:1). Czas dozowania mieszaniny monomerów do układu polimeryzacyjnego wynosi 4,5 godziny.

Na właściwości koloidofizyczne i użytkowe wodnych dyspersji kopolimerów octanu winylu, estrów kwasu akrylowego i estrów kwasu maleinowego zasadniczy wpływ wywiera rozmiar cząstek kopolimeru i związana z nim lepkość. Ogólnie, dyspersje otrzymywane w obecności koloidów ochronnych zawierają cząstki dużych rozmiarów, rzędu dziesiątek  $\mu\text{m}$ . Zastosowanie emulgatorów prowadzi do otrzymywania dyspersji małocząsteczkowych, rzędu setnych  $\mu\text{m}$ , a stosowanie mieszaniny emulgatorów i koloidów ochronnych prowadzi do otrzymania dyspersji o cząstках kopolimeru pośrednich, rzędu dziesiątych  $\mu\text{m}$ . Dyspersje te są mało podatne na sterowanie rozmiarem cząstek, co sprawia, że ich lepkości są często przypadkowe. W celu osiągnięcia określonych lepkości, dyspersje te wymagają uśrednienia przez łączenie partii produktu o różnych lepkościach.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania wodnych dyspersji kopolimerów octanu winylu o regulowanym rozmiarze cząstek i stabilnej lepkości dyspersji w oparciu o mieszaninę emulgatorów niejonowych i koloidów ochronnych.

Cel ten osiąga się stosując sposób według wynalazku. Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę octanu winylu, estrów kwasu akrylowego, maleinianu dwubutylowego oraz etylenowo nienasyconych kwasu karboksylowego i/lub amidu dozuje się do wody emulsyjnej o temperaturze wrzenia mieszaniny monomerów z taką szybkością, aby stężenie monomerów w środowisku reakcji nie przekraczało 5%, a jako koloid ochronny stosuje się mieszaninę hydroksycelulozy i polialkoholu winylowego w dowolnej proporcji, korzystnie od 4:1 do 1:4, przy czym stosunek emulgatora niejonowego do koloidu ochronnego wynosi od 0,4 : 1 do 1:1.

W sposobie według wynalazku stosuje się, w częściach wagowych, w odniesieniu do 100 części wagowych mieszaniny monomerów: 20-90, korzystnie 65-80, octanu winylu, 10-80, korzystnie 20-30 akrylanów, metylowego, etylowego, butylowego i/lub innych i/lub maleinianu dwubutylowego, 0,1-5, korzystnie 1-3, kwasu karboksylowego, korzystnie (met) akrylowego i/lub 0,1-4, korzystnie 1-3 amidu, korzystnie (met) akrylamidu i/lub N-metylolo(met)akrylamidu. Jako emulgator niejonowy korzystnie stosuje się oksyetylowane alkohole tłuszcze a jako koloid ochronny mieszaninę hydroksymetylo, etylo lub propylo celulozy, korzystnie hydroksyetylocelulozy o lepkości 2-procentowego roztworu wodnego 15-20  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  i polialkoholu winylowego, korzystnie średniorozmydlonego i średniocząsteczkowego o stopniu zmydlenia około 88 i lepkości 4-procentowego roztworu wodnego 16-18  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ .

Całkowita ilość środków powierzchniowo-czynnych w środowisku reakcji wynosi 3,5-5,5, korzystnie 4-5, części wagowych w odniesieniu do 100 części wagowych mieszaniny monomerów, przy czym udział emulgatora niejonowego w ogólnej ilości tych środków wynosi 25-50 (proporcja od 0,4:1 do 1:1), korzystnie 35-45%. Jako bufor korzystnie stosuje się 0,2-0,5 części wagowych octanu sodu. Inicjatorami polimeryzacji są nadsiarczan potasu lub układy redoks: nadsiarczan - siarczyn lub pirosiarczyn w ilości 0,4-0,8 części wagowych dodawane w czasie polimeryzacji w sposób ciągły lub porcjami.

Nieoczekiwane okazało się, że prowadzenie procesu sposobem według wynalazku, a więc przy ograniczeniu stężenia reagujących w temperaturze wrzenia monomerów do 5% i użyciu mieszaniny koloidów ochronnych, otrzymuje się stabilne dyspersje o cząstках kopolimeru, których rozmiar zawiera się w przedziale od 0,1 do 1  $\mu\text{m}$ , przy czym gdy zachowuje się stały stosunek zawartości emulgatora niejonowego do mieszaniny koloidów ochronnych, rozmiar cząstek i lepkość dyspersji zmieniają się w szerokim przedziale w sposób liniowy w zależności od proporcji polialkoholu winylowego do hydroksycelulozy. Na przykład - przy zawartości, w odniesieniu do 100 części wagowych mieszaniny monomerów, 2 części wagowych oksyetylowanego alkoholu tłuszcze (Rokanol ŁO-18) i 3 części wagowych mieszaniny koloidów ochronnych ze zwiększeniem udziału hydroksycelulozy od 0-100%, rozmiar cząstek dyspersji zwiększa się prawie liniowo od 0,1 do 1  $\mu\text{m}$ , a lepkość również liniowo od 100 do 1500  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ . Umożliwia to łatwo, w sposób powtarzalny, sterować właściwościami dyspersji.

Sposób według wynalezku przedstawiono w przykładach wykonania:

P r z y k ł a d 1. Do kwasoodpornego polimeryzatora zaopatrzonego w płaszcz grzejno-chłodzący, mieszadło ramowe lub kotwiczne, chłodnicę zwrotną, dozownik monomerów, termometr wprowadza się w częściach wagowych: 98 wody odmineralizowanej, 1,6 polialkoholu winylowego (PA-18) o stopniu hydrolizy grup octanowych 88% i lepkości 4-procentowego roztworu wodnego 18 mPa·s, 0,8 hydroksytylocelulozy (Natrosol 250L) o lepkości 5-procentowego roztworu wodnego 15 mPa·s, 1,6 oksyetylowanego alkoholu tłuszczowego (Rokanol ŁO-18). pH roztworu ustala się na 7 za pomocą octanu sodowego. Podczas mieszania zawartość polimeryzatora podgrzewa się do temperatury 76°C. W tej temperaturze wprowadza się 0,4 części wagowych nadsiarczanu potasowego w postaci 4-procentowego roztworu wodnego i rozpoczyna dozowanie mieszaniny monomerów zawierającej, w częściach wagowych, 80 octanu winylu i 20 maleinianu dwubutylowego. Dozowanie przy utrzymywaniu refluksu w temperaturze wrzenia monomerów prowadzi się z taką szybkością, aby zawartość nieprzereagowanych monomerów w środowisku reakcji nie przekraczała 3%. Po zadozowaniu 50% mieszaniny monomerów wprowadza się 0,13 części wagowych nadsiarczanu potasowego w postaci 4-procentowego roztworu wodnego, a po zakończeniu dozowania 0,11 części wagowych. Następnie zawartość polimeryzatora wygrzewa się w temp. 78°C w czasie 2 godzin, po czym schładza do temperatury 25-30°C. W wyniku otrzymuje się dyspersję kopolimeru o zawartości masy suchej 49%, pH 3,5, rozmiarze cząstek kopolimeru 0,45 μm i lepkości 1000 mPa·s.

P r z y k ł a d 2. Do polimeryzatora jak w przykładzie 1, wprowadza się, w częściach wagowych: 98 wody odmineralizowanej, 2,44 hydroksytylocelulozy, 0,6 polialkoholu winylowego, 2,46 oksyetylowanego alkoholu tłuszczowego. Proces prowadzi się jak w przykładzie 1, z tym, że mieszaninę monomerów stanowią: 50 części wagowych octan winylu i 50 części wagowych maleinianu dwubutylowego, a ich stężenie w mieszaninie reakcyjnej podczas polimeryzacji nie przekracza 4%. Otrzymuje się dyspersję kopolimeru o zawartości masy suchej 49,3%, pH 4,85, rozmiarze cząstek kopolimeru 1 μm i lepkości 254 mPa·s.

P r z y k ł a d 3. Do polimeryzatora jak w przykładzie 1 wprowadza się, w częściach wagowych: 98 wody odmineralizowanej, 0,4 hydroksytylocelulozy, 1,6 polialkoholu winylowego, 1,6 oksyetylowanego alkoholu tłuszczowego. Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że mieszanina monomerów w ilości 100 części wagowych składa się w 20 procentach z octanu winylu i 80% akrylanu butylu a jej stężenie w środowisku reakcji podczas polimeryzacji nie przekracza 3,5%. W wyniku otrzymuje się dyspersję kopolimeru o zawartości masy suchej 45,8%, pH 5, rozmiarze cząstek kopolimeru 0,1 μm i lepkości 1609 mPa·s.

P r z y k ł a d 4. Do polimeryzatora jak w przykładzie 1, wprowadza się, w częściach wagowych: 98 wody odmineralizowanej, 1,2 hydroksytylocelulozy, 1,2 polialkoholu winylowego, 1,2 oksyetylowanego alkoholu tłuszczowego. Proces prowadzi się jak w przykładzie 1, w tym, że w miejscu 1 cz. wag. octanu winylu wprowadza się 1 część wagową kwasu metakrylowego. Otrzymana dyspersja kopolimeru zawiera 46,3% masy suchej, pH 5, rozmiar cząstek kopolimeru wynosi 0,45 μm i lepkość 647 mPa·s.

P r z y k ł a d 5. Do polimeryzatora jak w przykładzie 1 wprowadza się, w częściach wagowych: 98 wody odmineralizowanej 1,2 hydroksytylocelulozy, 1,2 polialkoholu winylowego, 2,4 oksyetylowanego alkoholu tłuszczowego. Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że na 100 części wagowych mieszaniny monomerów składa się 69 części wagowych octanu winylu, 20 części wagowych maleinianu dwubutylu i 10 części wagowych akrylanu etylu i 1 część wagową N-metylolometakrylamidu. W wyniku otrzymuje się dyspersję o zawartości masy suchej 47,4%, rozmiarze cząstek kopolimeru 0,35 μm i lepkości 1217 mPa·s.